



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen:
22 Anmeldetag:
43 Offenlegungstag:

P 31 18 953.9
13. 5. 81
9. 12. 82

71 Anmelder:
Hoechst AG, 6000 Frankfurt, DE

72 Erfinder:
Perplies, Eberhard, Dr., 6229 Walluf, DE

DE 31 18953 A 1

Patentamt
Bonn

54 Verfahren zur Reinigung von Wasser, Salze Glykolationen und organische Lösemittel enthaltenden Gemischen und die Verwendung des Verfahrens bei der Herstellung von Natriumcarboxymethylgruppen aufweisenden Polysaccharidethern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung (Aufarbeitung) von Wasser, wasserlösliche Salze, Glykolationen und organische Lösemittel enthaltenden Gemischen durch Auftrennung in die Komponenten, wobei diese an sauren und/oder basischen Ionenaustauschern durchgeführt wird. Insbesondere werden Gemische aus Wasser, NaCl, Naglykolat und aliphatischen Alkoholen wie Methanol oder Isopropanol, gegebenenfalls nach vorheriger Einstellung auf einen sauren pH-Wert, an schwach-basischen Anionenaustauschern aufgetrennt. Das Verfahren kann bevorzugt zur Aufbereitung der flüssigen Reaktions- und/oder Auswaschmedien verwendet werden, wie sie bei der Herstellung von solchen Natriumcarboxymethylgruppen als Substituenten aufweisenden Polysacchariden wie Cellulose- oder Stärkeethern anfallen, die aus Polysacchariden, einem Alkalimetallhydroxid und Monochloracetationen in einem Wasser und mindestens ein organisches Lösemittel enthaltendem Medium hergestellt werden.

(31 18 953)

DE 31 18953 A 1

13.05.81

3118953

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 81/K 022

- 16 -

11. Mai 1981
WLK-Dr.I.-dg

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Wasser, wasserlösliche
5 Salze, Glykolationen und organische Lösemittel enthalten-
den Gemischen durch Auftrennung in die Komponenten,
dadurch gekennzeichnet, daß die Auftrennung der Kompo-
nenten an sauren und/oder basischen Ionenaustauschern durch-
geführt wird.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das zu reinigende Gemisch Wasser, Natriumchlorid,
Natriumglykolat und mindestens einen aliphatischen Alko-
hol mit 1 bis 6 C-Atomen enthält.
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Salze des Gemischs in die Säureform
überführt und das saure Gemisch an einem schwach-
basischen Ionenaustauscher aufgetrennt wird.
20
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Gemisch an einem schwach-basischen
Ionenaustauscher aufgetrennt wird.
- 25 5. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1
bis 4 zur Aufbereitung der flüssigen Reaktions- und/oder
Auswaschmedien bei der Herstellung von Natriumcarboxy-
methylgruppen als Substituenten aufweisenden Poly-
saccharidethern aus Polysacchariden, einem Alkalimetall-
30 hydroxid und Monochloracetationen in einem Wasser und

13.05.81

3118953

-2-

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 17 -

mindestens ein organisches Lösemittel enthaltenden
Medium.

9/8

5

10

15

20

25

30

13.05.81

3118953

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 81/K 022

- 3 -

11. Mai 1981
WLK-Dr.I.-dg

Verfahren zur Reinigung von Wasser, Salze, Glykolationen
und organische Lösemittel enthaltenden Gemischen und die
Verwendung des Verfahrens bei der Herstellung von
Natriumcarboxymethylgruppen aufweisenden Polysaccharid-
5 ethern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung (Auf-
arbeitung) von Wasser, wasserlösliche Salze, Glykolat-
10 ionen und organische Lösemittel enthaltenden Gemischen
und die Verwendung dieses Verfahrens zur Aufbereitung der
bei der Herstellung von Natriumcarboxymethylgruppen ent-
haltenden Polysaccharidethern anfallenden flüssigen Reak-
tions- und Auswaschmedien.

15 Glykolsäure oder ihre Salze werden großtechnisch häufig
aus Monochloressigsäure durch alkalische Hydrolyse herge-
stellt. Eine damit prinzipiell vergleichbare Reaktion
findet auch beim Einsatz von Monochloracetationen, die
20 aus Monochloressigsäure oder deren Salzen resultieren,
als Veretherungsmittel für hydroxylgruppenhaltige orga-
nische Verbindungen, z. B. für Polysaccharide wie Cellu-
lose oder Stärke als Nebenreaktion statt, d. h. neben der
Umsetzung der Monochloracetationen mit den Hydroxylgrup-
25 pen der organischen Verbindungen unter Etherbildung wer-
den auch einige Monochloracetationen zu Glykolationen
(Hydroxyacetationen) hydrolysiert. Bei den immer wichti-
ger werdenden Anforderungen an eine möglichst geringe Ab-
wasserbelastung der Umwelt ist es aber erforderlich,
30 insbesondere organische Nebenprodukte von chemischen

13.08.81

3118953

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 4 -

- Reaktionen enthaltende Abwässer mit ihrem hohen chemischen Sauerstoffbedarf möglichst optimal zu reinigen, bevor diese an die Gewässer abgegeben werden. Gleichzeitig ist eine Destillation von organischen Lösemitteln, die häufig in chemischen Reaktionen als beispielsweise Verdünnungs- oder Dispergierhilfsmittel eingesetzt werden, verhältnismäßig energieaufwendig. Deshalb wird sehr intensiv nach Trenn- und Reinigungsverfahren gesucht, mit deren Hilfe Nebenprodukte von Reaktionen, flüssige Reaktionsmedien und/oder flüssige Auswaschmedien aufgearbeitet werden können; dazu zählen beispielsweise Gemische, die insbesondere Salze, Wasser, organische Lösemittel, Säuren und/oder Basen enthalten. Aber auch die Abtrennung von kleineren Restmengen an Salzen, die bei chemischen Reaktionen und/oder Neutralisationsstufen als Nebenprodukte entstehen, aus organischen Verbindungen ist oftmals erschwert, so daß wenig aufwendige Trennmethoden auch dort gesucht sind.
- Aus dem Stand der Technik zur Herstellung der Carboxyalkylether von Polysacchariden, insbesondere von Cellulose, sind beispielsweise die folgenden Verfahren zu nennen, bei denen organische Lösemittel zugesetzt werden:
- In der am 26. Oktober 1950 bekanntgemachten deutschen Patentanmeldung p 25819 IVc 1206 (= US-PS 2 517 577) wird ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslicher Natriumcarboxyalkylcellulose (NaAlkC) beschrieben, bei dem einer Aufschlammung von Cellulose, wäßriger Alkalimetallhydroxid-Lösung und Veretherungsmittel ein organisches

100501

3118953

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 7-5-

5 Lösemittel zugesetzt wird. Als geeignete organische Löse-
mittel werden n-Propanol, Isopropanol, verschiedene
Butanole, Aceton und Dioxan aufgeführt. Über die Aufar-
beitung der organischen Lösemittel oder der Reaktions-
nebenprodukte werden keine Ausführungen gemacht; auch den
jüngeren DE-AS 12 22 031 (= US-PS 3 284 441) und DE-OS
14 18 238 (= US-PS 3 069 409), die Modifizierungen des
vorher dargestellten Verfahrens beschreiben, sind keine
Angaben zur Aufarbeitung dieser Komponenten zu entnehmen.

10 Aus der DE-PS 12 39 284 ist ein Verfahren zur Herstel-
lung von in Wasser leicht-gelierbarer Carboxymethylstärke
(CMS) oder -amylose bekannt, bei dem die Veretherungs-
reaktion in einer Aufschlammung durchgeführt wird, die
15 Methanol, Ethanol, Aceton oder Isopropylalkohol enthält;
auch eine Aufarbeitung der zwischenzeitlich erzeugten
Natriumcarboxymethylstärke (NaCMS) durch Aufschlammung in
einem wäßrigen, salzsauren, eines der genannten orga-
nischen Lösemittel enthaltenden Medium wird angeführt.
20 Weitere Angaben zur Aufarbeitung der organischen Löse-
mittel oder der Reaktionsnebenprodukte sind der Beschrei-
bung jedoch nicht zu entnehmen.

25 Das Verfahren zur Herstellung von Alkalisalzen der CMC
gemäß der DE-OS 14 68 804 (= US-PS 3 361 740) wird in der
Alkalisierungs- und Veretherungsstufe so durchgeführt,
daß die Reaktionsaufschlammung einen aliphatischen Alko-
hol mit 2 bis 4 C-Atomen und einen aromatischen Kohlen-
wasserstoff enthält. Über die Aufarbeitung der orga-
nischen Lösemittel oder der Reaktionsnebenprodukte werden
30 keine Angaben gemacht.

13.05.81

3118953

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 4-6 -

In dem Verfahren zur Herstellung von Alkali-CMC nach der DE-OS 15 18 576 (= US-PS 3 347 855) wird als flüssiges Medium während der Alkalisierung und der Veretherung der Cellulose ein Wasser/Aceton-Gemisch eingesetzt, das nach
5 beendeter Reaktion von den festen Reaktionsprodukten in einem Abscheider abgetrennt und in eine Aceton-Wiedergewinnungskolonne überführt wird. In dieser Kolonne wird überschüssiges Wasser aus dem Wasser/Aceton-Gemisch entfernt und das Aceton wieder in den Reaktionskreislauf
10 zurückgeführt; über die Aufarbeitung der Reaktionsnebenprodukte sind keine Angaben zu entnehmen.

Auch in der DE-OS 18 01 553, die den Einsatz eines Ethanol/Isopropanol-Gemischs in einem Verfahren zur Herstellung von Alkali-CMC beschreibt, wird weder auf die
15 Aufarbeitung des Lösemittelgemischs noch auf die der Reaktionsnebenprodukte hingewiesen.

Aus der DE-AS 24 00 879 (= US-PS 4 017 671) und der DE-OS
20 25 57 576 sind die kontinuierliche bzw. diskontinuierliche Herstellung von NaCMC in einer Isopropanol enthaltenden Reaktionsaufschlämmung bekannt, wobei nach Durchführung der Reaktion das wäßrige Isopropanol mechanisch von den festen Reaktionskomponenten abgetrennt und
25 in das Reaktionsgemenge ohne zusätzliche Reinigung (z. B. Destillation) zurückgeführt werden kann. Über die Aufarbeitung der Reaktionsnebenprodukte sind keine Angaben zu entnehmen.

13.05.81

3118953

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 87 -

Unter dem Stichwort "Celluloseäther" in Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie, Verlag Chemie - Weinheim, 4. Auflage - 1975, Band 9, Seiten 192 bis 212 wird zwar ausgeführt, daß (Seite 201, rechte Spalte) durch Ver-
5 seifung von Veretherungsmitteln diese der eigentlichen Reaktion entzogen werden und dies deshalb eine erhebliche Belastung in der ökonomischen Kalkulation der Cellulose-
veretherung bedeutet, und daß (Seiten 203/204) als
10 Nebenprodukte der Veretherung von Cellulose mit Monochloressigsäure oder ihren Salzen zu NaCMC bzw. CMC
- abhängig von der Reaktionsführung - im wesentlichen NaCl und Na-glykolat anfallen, über eine Aufarbeitung dieser Nebenprodukte ist jedoch kein Hinweis zu ent-
nehmen. Bei der Beschreibung einer Reinigung von roher
15 NaCMC wird angegeben, daß die dazu verwendeten organischen Lösemittel in einer kontinuierlichen Destillation gereinigt und wiederverwendet werden können.

Über die Aufarbeitung von Reaktionsgemischen, die Glykolsäure (Hydroxy-essigsäure), ihre Salze oder ähnliche
20 Verbindungen und bei der Reaktion entstehende Nebenprodukte enthalten, sind beispielsweise die folgenden Druckschriften zu nennen:

25 In der DE-OS 23 05 170 wird ein dreistufiges Verfahren zur Herstellung wäßriger, hochkonzentrierter Glykolsäurenitrillösungen beschrieben, bei dem in den beiden ersten Stufen Blausäure an Formalin in einer temperaturgeregelten Kolonne bzw. einem temperaturgeregelten Behälter
30 angelagert wird, und in der dritten Stufe die Reaktions-

13.05.61

3118953

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 8 -
- 8 -

5 produkte in einen Kationenaustauscher nachbehandelt werden. Im stark-sauren Ionenaustauscher werden die bei der Reaktion entstehenden Alkali- und Erdalkalikationen dem Reaktionsgemisch entzogen, die den Ionenaustauscher verlassende wäßrige Lösung weist einen pH-Wert von ≤ 2 auf.

10 Aus der DE-OS 25 29 170 (= US-PS 4 054 601) ist ein Verfahren zur Reinigung solcher wäßriger Rohglykolsäurelösungen bekannt, die durch saure und thermische Hydrolyse von Gylkolsäurenitril hergestellt wurden. Die rohe Glykolsäure wird dem salzhaltigen Reaktionsmedium durch Gegenstromextraktion mit einem organischen Lösemittelgemisch aus neutralem Phosphorsäureester (z. B. Tributylphosphat) und aliphatischem Ether (z. B. Diisopropyl-
15 ether) entzogen und aus dem Lösemittelgemisch erneut die Glykolsäure durch Gegenstromextraktion mit Wasser in Form einer wäßrigen Lösung gewonnen.

20 Bei der Herstellung von Glykolsäure aus den Mutterlaugen der Monochloressigsäureherstellung gemäß der DE-OS 28 10 906 wird das bei der thermischen Hydrolyse der gegebenenfalls neutralisierten Mutterlauge entstehende Reaktionsgemisch aus Glykolsäure, Dichloressigsäure,
25 Wasser und Alkalichlorid mit einem möglichst wasserunlöslichen, organischen Lösemittel (wie einem Halogenkohlenwasserstoff) extrahiert. In dieser Extraktionsstufe wird dem Reaktionsgemisch im wesentlichen die Dichloressigsäure entzogen, in der wäßrigen Phase bleiben in der
30 Hauptsache Glykolsäure und Alkalichlorid zurück, wobei

13.05.81

3118953

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 79 -

ein großer Teil des Salzes durch Aufkonzentrieren der Lösung (z. B. durch vorsichtiges Abdestillieren des Wassers im Vakuum) in kristalliner Form abgeschieden und abgetrennt werden kann.

5

Nach der DE-OS 28 10 975 wird die zwangsläufige Entstehung von Salzen bei der alkalischen Hydrolyse von Monochloressigsäure dadurch umgangen, daß die Hydrolyse in Abwesenheit von Alkalimetallhydroxiden thermisch durchgeführt wird.

10

In den DE-OS 28 12 682 und DE-OS 28 12 683 wird zur Entfernung von Natriumchlorid aus wäßrigen Glykolsäurelösungen, die durch alkalische Hydrolyse von Monochloressigsäure erzeugt wurden, diesen Lösungen ein mit Wasser mischbares organisches Lösemittel (z. B. Aceton oder 1.4-Dioxan) oder ein mit Wasser nicht oder nur begrenzt mischbares organisches Lösemittel (z. B. Diethylketon, Methylisobutylketon oder Dibutylether) zugesetzt. Je nach der Art des organischen Lösemittels wird dann entweder dieses oder das Wasser durch Destillation aus dem Gemisch entfernt, das Natriumchlorid fällt entweder bereits bei Zugabe des organischen Lösemittels aus dem Gemisch aus oder erst beim Abdestillieren des Wassers. Neben der monomeren Glykolsäure werden bei den meisten der bisher beschriebenen Verfahren auch noch oligomere und polymere Formen (Glykolid, Polyglykolide) erhalten, die eine Lactid- bzw. Polyesterform darstellen.

25

20

15

30

13.05.81

3118953

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 10 -
- 8 -

Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren weisen aber folgende Nachteile auf:

- 5 - Die vollständige destillative Aufbereitung von Wasser und organische Lösemittel enthaltenden Flüssigkeiten wie flüssigen Reaktions- oder Auswaschmedien kann zwar zu einer Rückgewinnung der eingesetzten organischen Lösemittel führen, sie ist aber sehr energieaufwendig und damit ein signifikanter Kostenfaktor.
- 10 - Der bei einer destillativen Aufbereitung dieser Flüssigkeiten zurückbleibende Destillationsrückstand ("Sumpf") enthält - je nach Zusammensetzung des zu destillierenden flüssigen Gemisches - eine Vielzahl
- 15 von Verbindungen, insbesondere Salze und schwerflüchtige organische Feststoffe, wobei die letzteren einen hohen chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) des Abwassers zur Folge haben.
- 20 - Eine Extraktion solcher Destillationsrückstände mit verschiedensten organischen Lösemitteln zur Abtrennung organischer Nebenprodukte (z. B. von Natriumglykolat oder Glykolsäure) von üblichen Salzen (z. B. von Natriumchlorid) führt wiederum zu der Problematik
- 25 einer destillativen Aufbereitung von größeren Mengen an organischem Lösemittel.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein
ökonomisch und ökologisch günstiges Reinigungs(Aufberei-
30 tungs)-Verfahren für Gemische auf der Basis von Wasser,

13.05.61

3118953

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 5-11 -

wasserlöslichen Salzen, Glykolationen und organischen Lösemitteln vorzuschlagen. Ein solches Verfahren soll insbesondere bei der Aufbereitung von flüssigen Reaktions- und/oder Auswaschmedien bei der Herstellung von

5 Natriumcarboxymethylgruppen als Substituenten aufweisenden Polysaccharidethern wie Cellulose- oder Stärkeethern eingesetzt werden können.

Die Erfindung geht aus von dem bekannten Verfahren zur

10 Reinigung von Wasser, wasserlösliche Salze, Glykolationen und organische Lösemittel enthaltenden Gemischen durch Auftrennung in die Komponenten. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß die Auftrennung der Komponenten an sauren und/oder basischen Ionen-

15 austauschern durchgeführt wird. Insbesondere enthält das zu reinigende Gemisch Wasser, Natriumchlorid, Natriumglykolat und mindestens einen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 6 C-Atomen.

20 In bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden entweder a) die Salze des zu reinigenden Gemischs zuerst in die Säureform überführt, beispielsweise durch Aufbringen auf einen stark-sauren Ionenaustauscher, und das saure Gemisch dann an einem

25 schwach-basischen Ionenaustauscher aufgetrennt, oder b) das zu reinigende Gemisch zuerst an einem schwach-basischen Ionenaustauscher aufgetrennt, wonach einzelne Fraktionen, beispielsweise durch Aufbringen auf einen stark-sauren Ionenaustauscher, angesäuert werden können.

13.05.81

3118953

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 12 -

Als Ionenaustauscher können die handelsüblichen Typen auf Kunstharz-Basis eingesetzt werden, beispielsweise solche auf Polystyrol- oder Polyacrylatbasis (z. B. Styrol-Divinylbenzol-Copolymere oder Acrylat-Divinylbenzol-Copolymere) mit üblicherweise folgenden Festionen: $-\text{SO}_3^-$ -Ionen für stark-saure Kationenaustauscher, $-\text{COO}^-$ -Ionen für schwach-saure Kationenaustauscher, $-\text{NR}_3^+$ -Ionen (z. B. $\text{R} = \text{CH}_3$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) für stark-basische Anionenaustauscher und $-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$, $-\text{NH}_3^+$ oder $>\text{NH}_2^+$ für schwach-basische Anionenaustauscher. Im erfindungsgemäßen Verfahren kommen bevorzugt die folgenden Ionenaustauscher in Betracht:

- 15 - stark-saure Kationenaustauscher auf Polystyrolsulfonsäure-Basis in Gelform (z. B. ® Amberlite IR 120 der Rohm & Hass Co. - Philadelphia / USA oder ® Permutit RS-12 der Permutit GmbH - Berlin / DE) oder in makroporöser Form (z. B. ® Permutit RSP-100),
- 20 - schwach-basische Anionenaustauscher auf acrylischer Basis mit tertiären Aminogruppen in Gelform (z. B. ® Amberlite IRA 67 oder IRA 93) oder auf Polystyrol-Basis mit tertiären Aminogruppen in makroporöser Form (z. B. ® Permutit EM-13).

25

Weitere Arten von Ionenaustauschern, die in dieser Technologie verwendeten Begriffe und Definitionen und die Arbeitsweise mit Ionenaustauschern sind beispielsweise aus Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie,

30 4. Auflage - Band 13, Verlag Chemie - Weinheim, 1977,

13.05.61

3118953

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- ~~11~~ 13 -

Stichwort "Ionenaustauscher", Seiten 279 bis 341 zu entnehmen; wegen weiterer Einzelheiten wird auf dieses Standardwerk verwiesen.

- 5 Die zu reinigenden Gemische enthalten neben Wasser noch wasserlösliche Salze, beispielsweise Alkalimetallchloride, -acetate oder -nitrate, Glykolationen (aus Glykolsäure oder ihren Salzen resultierend) und organische Lösemittel wie Aceton, Methanol, Isopropanol, Dioxan
10 und/oder Methylethylketon. Bei der Reinigung (Aufarbeitung) dieser Gemische durch die erfindungsgemäße Auftrennung an sauren und/oder basischen Ionenaustauschern können die Komponenten so isoliert werden, daß sie wiederverwendet werden können, d. h. die organischen Lösemittel können beispielsweise wieder als solche verwendet
15 werden, und die Glykolsäure kann als wohlfeiles Produkt in den Handel gebracht werden. Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist also möglich, einerseits eine aufwendige Destillation aller anfallenden Flüssigkeitsmengen zu
20 umgehen, um organische Lösemittel rückzugewinnen, andererseits aber auch ein wohlfeiles Nebenprodukt wie die Glykolsäure in reiner Form zu gewinnen, und dabei gleichzeitig eine starke Abwasserbelastung der Umwelt zu
25 umgehen. Es ist dabei überraschend, daß bei dem erfindungsgemäßen Einsatz von Ionenaustauschern gleichzeitig eine Auftrennung in eine elektrisch neutrale organische Verbindung wie einen Alkohol und verschiedene Arten von Salzen bzw. Säuren möglich wird. Für die Praxis ist es auch bedeutsam, daß die einzusetzenden Ionenaustauscher
30 über lange Zeiträume regeneriert und wiederverwendet werden können, ohne wesentlich an Wirkung einzubüßen.

13.05.61

3118953

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 74 -
- 12 -

Das erfindungsgemäße Verfahren findet insbesondere Verwendung zur Aufbereitung der flüssigen Reaktions- und/oder Auswaschmedien bei der Herstellung von Natrium-carboxymethylgruppen als Substituenten aufweisenden

5 Polysaccharidethern aus Polysacchariden (wie Cellulose, Stärke, Dextrin oder Dextran), einem Alkalimetallhydroxid und Monochloracetationen in einem Wasser und mindestens ein organisches Lösemittel enthaltenden Medium. Wegen weiterer Einzelheiten zu den Verfahren der Herstellung

10 dieser Polysaccharidether wird auf den eingangs dargestellten Stand der Technik verwiesen. Die bei der Veretherungsreaktion entstehenden Roh-Carboxymethylpolysaccharide weisen in der Praxis an Begleitstoffen neben unlöslichen Abbauprodukten der Polymeren auch Verunreinigungen

15 durch wasserlösliche Nebenprodukte auf, wozu hauptsächlich Alkalimetallchloride wie NaCl und Alkalimetallglykolate wie Natriumglykolat gehören. Beim Ansäuern der normalerweise alkalisch vorliegenden Reaktionsgemische mit beispielsweise Essigsäure oder

20 Salpetersäure können noch weitere Fremdionen in das System eingebracht werden. Durch eine sich anschließende Reinigungsoperation der Roh-Carboxymethylpolysaccharide mit wasserhaltigen organischen Lösemitteln wie wäbrigem Methanol oder wäbrigem Isopropanol können die Fremdsalze

25 größtenteils aus den Carboxymethylpolysacchariden entfernt werden. Dadurch fallen aber neben dem flüssigen Reaktionsmedium auf der Basis von Wasser/organischem Lösemittel zusätzliche Flüssigkeitsmengen durch die Auswaschstufe(n) an, die bisher nur destillativ aufgetrennt

30 werden können, aber durch die nichtflüchtigen organischen

13.05.81

3118953

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 15 -
- 15 -

Verunreinigungen doch zu einer gewissen Abwasserbelastung führen. Für diese großtechnisch bedeutsamen Verfahren, beispielsweise zur Herstellung von Natriumcarboxymethyl-cellulose (NaCMC) oder -stärke (NaCMS) stellt deshalb das
5 erfindungsgemäße Verfahren - durch den weitgehenden Verzicht auf energieaufwendige Destillationen, die Wiederverwendung von organischen Lösemitteln im Kreislauf und die Nichtbelastung des Abwassers mit organischen Schadstoffen - einen wichtigen Beitrag zur Kostensenkung und
10 zur umweltfreundlichen Beseitigung von "Abfallstoffen" dar.

Das erfindungsgemäße Verfahren und seine bevorzugte Verwendung werden anhand der folgenden Beispiele näher er-
15 läutert. Prozentangaben beziehen sich dort auf das Gewicht, und Gew.-Teile verhalten sich zu Vol.-Teilen wie g zu cm³.

Beispiel 1

20 Es werden 175 Vol.-Teile eines 75 %igen wäßrigen Methanols mit einem Salzgehalt von 3,2 % NaCl und 1,6 % Na-glykolat (als Auswaschmedium von Roh-NaCMC eingesetzt) auf eine Säule gegeben, die 600 Vol.-Teile eines schwach-basischen Anionenaustauschers auf acrylischer Basis mit
25 tertiären Aminogruppen in Gelform (® Amberlite IRA 93) enthält; die Eluation erfolgt mit Wasser, das mit verdünnter wäßriger NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von etwa 9 eingestellt wurde. Während des Aufgebens des aufzutrennenden Gemischs und in der ersten Phase der Eluation wird
30 ein alkalisch-wäßriges Methanol eluiert, das nach Behand-

100001

3118953

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 15-16-

lung in einem stark-sauren Kationenaustauscher als salz-
freies organisches Lösemittel wieder als Auswaschmedium
für Roh-NaCMC eingesetzt werden kann. In einem Bereich
von etwa 450 bis etwa 1000 Vol.-Teilen Eluat (mit einem
5 Maximum bei etwa 650 Vol.-Teilen) folgt eine Fraktion, in
der das Na-glykolat mit 68,8 Gew.-% der Ausgangsmenge
deutlich angereichert ist, gleichzeitig werden 26,3 % des
NaCl miteluiert. Nach der Behandlung dieses Eluats mit
einem stark-sauren Kationenaustauscher, Abdestillieren
10 des Rest-Methanols und destillativer Aufkonzentrierung
kann eine handelsübliche 57 %ige NaCl-haltige wäßrige
Glykolsäure gewonnen werden, wobei das Produkt nach
üblichen Methoden (z. B. mit Aktivkohle) entfärbt werden
kann.

15

Beispiel 2

Es werden 7500 Vol.-Teile eines 65 %igen wäßrigen Isopro-
panols mit einem Salzgehalt von 0,6 % NaCl und 0,4 % Na-
glykolat (als flüssiges Reaktionsmedium von einer
20 Roh-NaCMC abgetrennt) über eine Säule gegeben, die 600
Vol.-Teile eines stark-sauren Kationenaustauschers ent-
hält. Das derart angesäuerte und noch aufzutrennende
Gemisch wird anschließend über eine Säure eluiert, die
350 Vol.-Teile eines schwach-basischen Anionenaus-
25 tauschers auf Polystyrolbasis mit tertiären Aminogruppen
in makroporöser Form (® Permutit EM-13) enthält. Zunächst
werden 4500 Vol.-Teile eines reinen wäßrigen Isopropanols
einer Leitfähigkeit von weniger als 4,5 µS gewonnen, die
folgenden etwa 1800 Vol.-Teile bestehen aus verdünnter
30 isopropanolisch-wäßriger Glykolsäurelösung mit einem

130581

3118953

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 15 - 17 -

- Maximum im Glykolsäure-Gehalt bei etwa 6300 Vol.-Teilen Eluat mit gleichzeitigem Beginn und stetiger Steigerung des Salzsäuregehalts in der Glykolsäure-Lösung ab diesem Maximum. Das wäßrige Isopropanol der ersten 4500
- 5 Vol.-Teile an Eluat kann unmittelbar wieder zur Herstellung von NaCMC verwendet werden, ohne dazu bereits eine Ballastrate an Nebenprodukten mitzubringen. Die isopropanolisch-wäßrige Glykolsäurelösung kann destillativ in das azeotrope Wasser/Isopropanol-Gemisch und wäßrige
- 10 NaCl-freie Glykolsäure getrennt werden, wobei das Produkt nach üblichen Methoden (z. B. mit Aktivkohle) entfärbt werden kann.
- Qf
-

15

20

25

30